

PRODUCTION OF BASIC COPPER CARBONATE

Patent Number: JP2289423
Publication date: 1990-11-29
Inventor(s): KANAYAMA NOBUO; others: 03
Applicant(s):: TSURUMI SODA KK
Requested Patent: JP2289423
Application Number: JP19890108151 19890427
Priority Number(s):
IPC Classification: C01G3/00
EC Classification:
Equivalents: JP2753855B2

Abstract

PURPOSE:To facilitate filtration and separation of production and to reduce the treating time of waste water from copper plating by mixing a Cu ion-contg. solution and a carbonate ion-contg. solution, alkalifying and heating the mixture solution.
CONSTITUTION:An aqueous solution of carbonate, such as sodium carbonate, is added to an aqueous solution containing bivalent copper ions, such as waste water of etching liquid containing cupric chloride, under stirring, while the liquid is controlled to keep at about 80 deg C and pH7-10, and preferably 8.0. The mixture is stirred till the reaction product changes from blue to green. Then the product is separated by filtering and washed with water to remove by- product sodium chloride, and thus, basic cupric carbonate ($\text{CuCO}_3\text{Cu(OH)}_2$) can be obtained.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2753855号

(45)発行日 平成10年(1998)5月20日

(24)登録日 平成10年(1998)3月6日

(51)Int.Cl.⁸
C 01 G 3/00
C 23 C 18/38
C 25 D 3/38

識別記号
101

F I
C 01 G 3/00
C 23 C 18/38
C 25 D 3/38

101

請求項の数2(全5頁)

(21)出願番号 特願平1-108151
(22)出願日 平成1年(1989)4月27日
(65)公開番号 特開平2-289423
(43)公開日 平成2年(1990)11月29日
審査請求日 平成5年(1993)6月18日

前置審査

(73)特許権者 999999999
鶴見曹達株式会社
神奈川県横浜市鶴見区末広町1-7
(72)発明者 金山 信雄
神奈川県横浜市鶴見区鶴見1-13-23
(72)発明者 鈴木 憲
神奈川県横浜市鶴見区馬場3-28-11
(72)発明者 栗屋 優
東京都大田区仲六郷1-39-12
(72)発明者 秋山 一則
東京都大田区千鳥1-23-6
(74)代理人 弁理士 井上 傑夫
審査官 雨宮 弘治
(56)参考文献 特開 昭49-58099 (JP, A)
特公 昭59-4380 (JP, B2)

(64)【発明の名称】銅メッキ材料の製造方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】被メッキ体を銅メッキ処理するときに銅メッキ浴に銅イオンの補給剤として供給される銅メッキ材料を製造する方法において、銅イオンを含む水溶液と炭酸イオンを含む水溶液を混合してそのpHを7~10の範囲に維持すると共に、前記水溶液を加熱しながら反応物質を反応させ、これにより析出した反応生成物を濾過分離しがつ洗浄することにより塩基性炭酸銅を得、これを銅メッキ材料とすることを特徴とする銅メッキ材料の製造方法。

【請求項2】被メッキ体を銅メッキ処理するときに銅メッキ浴に銅イオンの補給剤として供給される銅メッキ材料を製造する方法において、

銅イオンを含む水溶液と炭酸イオンを含む水溶液を混合してそのpHを7~10の範囲に維持すると共に、前記水溶

2

液を加熱しながら反応物質を反応させ、これにより析出した反応生成物を濾過分離しがつ洗浄することにより塩基性炭酸銅を得、この塩基性炭酸銅を熱分解して酸化銅とし、この酸化銅を銅メッキ材料とすることを特徴とする銅メッキ材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

A.産業上の利用分野

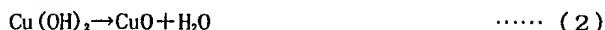
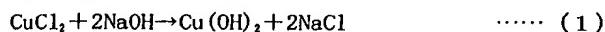
本発明は、被メッキ体を銅メッキ処理するときに銅メッキ浴に銅イオンの補給剤として供給される銅メッキ材料を製造する方法に関する。

B.従来の技術

銅メッキを行う方法として電気メッキあるいは化学メッキ(無電解メッキ)があり、電気メッキの場合、不溶性陽極による銅メッキ浴への銅イオンの補給剤として例えば酸化銅が用いられる。またこの酸化銅は化学メッキ

10

の場合無電解銅メッキ浴及び補給用の銅源となるものであり、硫酸銅に比べてSO₄²⁻の蓄積がなく、浴安定性に優れており、異常析出がない、高特性のメッキ被膜が得られる点で有利なものである。ここで用いられる酸化銅は、湿式法あるいは乾式法で製造され、湿式法を利用する場合には、塩化第二銅や硫酸銅の水溶液に水酸化ナトリウムを反応させて下記の(1)、(2)式で示す如く水酸化銅を生成し、これを加熱脱水することによって得ている。



ところで塩化第二銅はプリント配線基板のエッチング廃液等に含まれているため、上記の(1)式を利用する方法は、酸化銅の製造と同時に廃液処理をも達成することができる点で有利な方法である。

C. 発明が解決しようとする課題

ところで(1)式からもわかるように湿式法を利用した場合、Na₂SO₄やNaCl等が副生する。このような副生成物は、酸化銅の結晶の表面に水溶液として付着した状態にある。従って酸化銅と副生成物とを分離するために沈殿生成物を多孔質の濾材上に移し、これを水洗することが行われているが、酸化銅の結晶が微細で不定形であることから、この結晶により目詰まり起こす。このため濾過分離の速度が小さく、分離作業に長い時間を要し、また短時間で実施しようとすると濾過装置が大型化するという問題があった。

本発明はこのような事情にもとづいてなされたものであり、それ自体銅メッキ処理のメッキ材料として酸化銅の代わりに用いることが可能であると共に熱分解により酸化銅を生成する塩基性炭酸銅に着目し、これを製造するときの副生成物の濾過分離が容易で濾過速度が大きい銅メッキ材料の製造方法を提供することを目的とする。

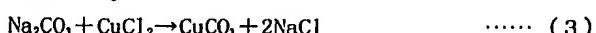
D. 課題を解決するための手段

まず電離により二価の銅イオンを生成する電解質例えは塩化第二銅水溶液と炭酸塩例えは炭酸ナトリウム水溶液とを、pH(水素イオン濃度を水素指数で表した値)が8.0となるように攪拌しながら混合し、80°Cの温度を維持する。そして反応生成物の色調が青から緑に変化した時点で攪拌を停止し、水溶液を濾紙に移して反応生成物を濾過分離した後更に濾紙上でこの反応生成物を水洗する。

E. 作用

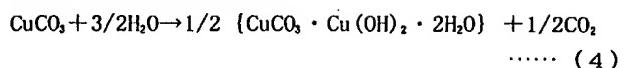
塩化第二銅と炭酸ナトリウムとを水溶液中で反応させると、先ず水溶液が青色になり、次いで緑色に変色するが、このような色調の変化と化学反応との対応は次のように推定される。

a. はじめに(3)式の反応が起こって単離の炭酸銅が生成される。



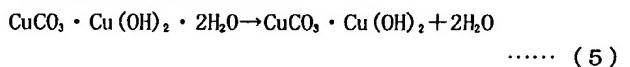
b. 続いて(4)式のように炭酸銅が水和して塩基性炭酸

銅の二水塩が生成される。



本発明者の分析によれば、水溶液中の青色の生成物は塩基性炭酸銅の二水塩と推定され、微細な不定形の結晶であつて濾過性の悪いものであった。

c. 更に(5)式のように上記の二水塩から水が抜け、無水の塩基性炭酸銅が生成される。



このように水和物の脱水により得られた塩基性炭酸銅は緑色の物質であり、従つて水溶液の青色から緑色への変化は水和物の脱水により生じたものと考えられる。

ここで水溶液が青色の状態のときには攪拌を停止しても沈降はほとんど生じないが、緑色に変化した後は固液分離されて生成物が沈澱する。そしてこの水溶液を濾紙に移すと、母液が抜けて沈澱生成物が濾過分離される。ところで(3)式からわかるようにこの反応においてはNaClという副生成物が生成される。この副生成物は、塩化第二銅の代わりに硫酸銅を用いた場合にはNa₂SO₄となる。こうした副生成物は、塩基性炭酸銅の結晶の周囲に溶液として付着しており、これを除去するために水洗等を行う。

塩化第二銅と炭酸ナトリウムとを反応させたときの水溶液の色調と反応生成物の濾過速度との関係に着目したところ、水溶液が青色の状態で濾過を行ったときには濾過速度が小さいが水溶液が緑色の状態で濾過を行ったときにはその速度が大きい。この理由は後述の電子顕微鏡写真からも裏付けられるように、青色のときには塩基性炭酸銅の結晶が微細な不定形であつて、目詰まりを起こすのに対し、緑色のときには結晶が大きく、定形であることから目詰まりを起こしにくいかからである。このように結晶が変化するのは、CuCO₃・Cu(OH)₂・2H₂Oの結晶から2H₂Oが抜けていくためと考えられ、その変化は、常温の場合非常に長い時間を要するが、加熱すれば可なり短い時間で済む。従つて工業的な生産は液を加熱することによってはじめて可能になる。

次に水溶液のpHが反応に及ぼす影響について述べると、pHが8付近であることが好ましく、それよりも低くなると、塩基性炭酸銅の結晶中に塩化銅が混入した複塩構造の結晶が生成されてしまい、純度が悪くなる。例えばpHを6.5として得た結晶を硫酸に溶解し、塩素イオン濃度を調べると2000ppmを越えている。一方pHが高くなるとCu²⁺イオンの溶出量が多くなって、結晶が再溶解し、10を越えるとその溶出量が相当多くなってしまう。従つて水溶液のpHは7~10であることが必要である。

以上のようにして得られた塩基性炭酸銅を硫酸溶液中に添加すると銅イオンが生成され、この中に被メッキ体と不溶性陽極とを浸漬して電解すると被メッキ体の表面が銅メッキされる。そして上記の塩基性炭酸銅の結晶は

硫酸溶液中に溶け易く、これは、本発明の製法により得られた結晶が多孔性を有しているからであると考えられる。また塩基性炭酸銅を熱分解すれば酸化銅が得られ、この酸化銅も従来銅メッキ材料として用いられ、有用なものであるため、本発明では、塩基性炭酸銅の生成にとどまることなく熱分解により酸化銅を得るようとしてもよい。

F. 実施例

(試験方法)

一定量の水をビーカに張り、所定の温度に昇温し、塩化第二銅水溶液と炭酸ナトリウム水溶液とを、ビーカ内の液のpHが8に維持されるように加え、所定量を供給した時点で停止する。給液停止後所定の温度を維持しながら攪拌を継続し、生成物の色調が青色から緑色に変化した時点で攪拌を停止し（ただし反応温度が20℃の場合は色調の変化を待たずに停止した）、室温まで冷却した。そして反応温度としては20℃、40℃、55℃、80℃の4通りを選択し、各々の温度で得られた生成物について濾過性、沈降性及び結晶性等を調べた。

(結果)

反応液の給液を停止した時点より青色から緑色へ色調が変化した時点までの時間（色調変化時間）と、ビーカを濾紙に移して吸引を開始した時点より母液がなくなるまでの時点までの時間（濾過時間）とを各反応温度毎に調べたところ次表の結果が得られた。

表

反応温度(℃)	色調の変化時間(分)	濾過時間(分)
20	30分で変化なし	11
40	30	5
55	25	1.5
80	10	0.8

またビーカ内の混合液の色調が変化した後（ただし反応温度20℃の場合は給液を停止してから30分経過後）混合液を500ccのメスシリングに移し、常温で沈降の様子を調べたところ、第1図に示す沈降曲線が得られた。第1図中（1）～（4）のデータは夫々反応温度20℃、40℃、55℃、80℃の条件に相当する。

上記の表及び沈降曲線からわかるように、反応温度が20℃の場合には、30分程度の攪拌では塩基性炭酸銅に結合している水（2H₂O）が抜けず、水和物のままであり、*

* この水和物の結晶は微細な不定形であって、混合液の濾過時間が長く、沈降性も非常に悪い。これに対し反応温度が80℃の場合には、10分程度の攪拌で脱水し、結晶水を有しない塩基性炭酸銅が得られる。このため濾過時間が短く、沈降性も非常に良い。また反応温度が40℃、55℃の場合には、30分程度で脱水するが、その脱水は不十分であるため80℃の場合のような濾過性及び沈降性は得られない。しかしながら反応温度が40℃程度であっても、20℃の場合に比べれば濾過時間は可なり短いため、

10 塩基性炭酸銅を工業的に生産する場合には有利である。

以上の結果及び推察を裏付けるためには反応温度が20℃の場合の結晶と80℃の場合の結晶について、各々X線分析及び電子顕微鏡による観察を行ったところ、第2図及び第3図に示す結果が得られた。各図の（a）は20℃の場合に対応し、（b）は80℃の場合に対応する。第2図（b）におけるピークは炭酸銅によるものであるが、第2図（a）ではこのようなピークは見られない。このようなX線分析の結果と第3図の写真とを照らし合わせると、20℃で得られた反応生成物は結晶が微細な不定形であり、80℃で得られた反応生成物は定形の大きな結晶体であることがわかる。

G. 発明の効果

以上のように本発明によれば、エッチング廃液の処理や銅メッキ材としての利用価値から塩基性炭酸銅に着目し、更にpHの調整と加熱という手段により反応生成物の結晶の定形性とその結晶の高純度化を図っているため、

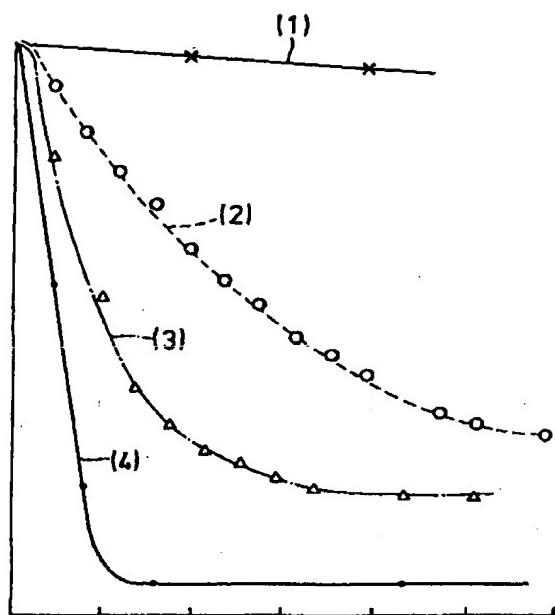
「E. 作用」の項で詳述しあつ実施例にて裏付けているように、大型の濾過装置を用いることなく短時間で反応生成物を濾過分離することができ、その周囲に付着している副生成物の除去も水洗等により短時間で濾過分離することができると共に、結晶中に副生成物の結晶が全く、あるいはほとんど混入しない良質な結晶を得ることができる。そして濾過時に目詰まりを起こさないため、例えばバスケット型脱水機を利用することができます、この場合には極めて短時間で反応生成物の濾過分離及び副生成物の除去をすることができ、高い処理効率を得ることができます。更に本発明により得られた塩基性炭酸銅は多孔性であって硫酸等に溶解し易いため、銅メッキ材として用いる場合、メッキ処理に要する時間が短くて済む。

40 【図面の簡単な説明】

第1図は反応生成物の沈降曲線を示すグラフ、第2図はX線分析結果を示すチャート、第3図は電子顕微鏡による結晶構造の観察写真である。

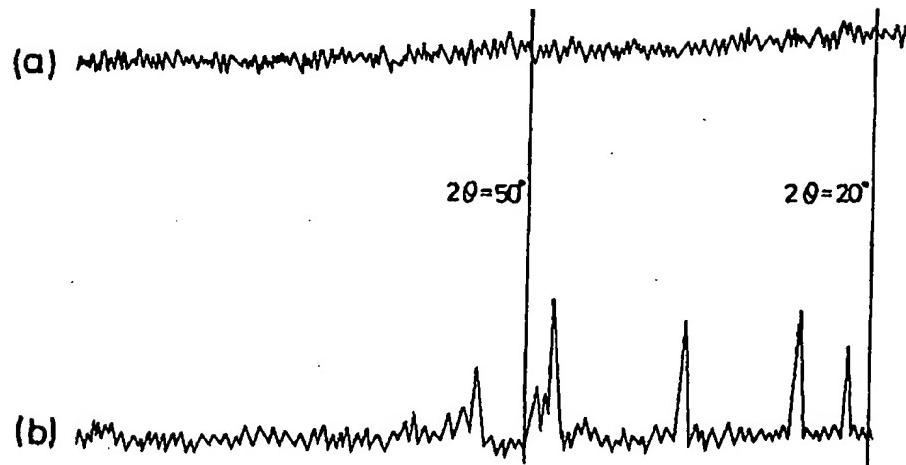
【第1図】

反応生成物の沈降曲線



【第2図】

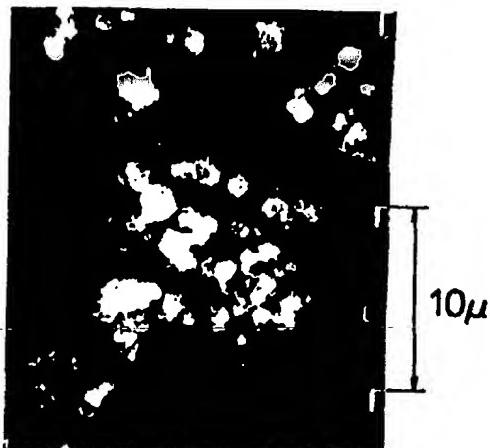
X線分析チャート



【第3図】

電子顕微鏡による観察写真

(a)



(b)

